

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-16462

(43) 公開日 平成7年(1995)1月20日

(51) Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/552				
B 0 1 D 53/56				
53/56	Z A B	8017-4G	B 0 1 J 23/ 64 1 0 3 A	
			B 0 1 D 53/ 54 1 2 9 B	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平5-152390

(22) 出願日 平成5年(1993)6月23日

(71) 出願人 000065441

パプコック日立株式会社
東京都千代田区大手町2丁目6番2号

(72) 発明者 横山 公一

広島県呉市宝町3番36号 パプコック日立株式会社呉研究所内

(72) 発明者 福田 祐治

広島県呉市宝町3番36号 パプコック日立株式会社呉研究所内

(72) 発明者 加藤 善直

広島県呉市宝町3番36号 パプコック日立株式会社呉研究所内

(74) 代理人 弁理士 川北 武長

最終頁に続く

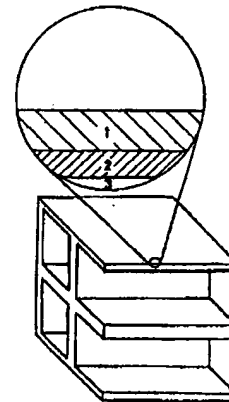
(54) 【発明の名称】 排ガス浄化触媒およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 高い脱硝率が得られ、しかも未反応アンモニアの排出濃度を低減できる排ガス浄化触媒を提供する。

【構成】 アンモニアにより排ガス中のNO_xを接触還元するとともに、未反応のアンモニアを分解する排ガス浄化触媒において、コーディエライト、ゼオライトアルミナもしくはシリカから選ばれた一種以上の多孔触媒単体表面または無機繊維状表面に白金、パラジウム、ロジウムから選ばれた一種以上の貴金属からなる酸化触媒を形成し、かつその層上にチタン、モリブデン、タングステン、バナジウムから選ばれた一種以上の酸化物からなる脱硝触媒層を形成する。

【効果】 広いNH₃/NO_xモル比範囲でリークアンモニアが少なく、高い脱硝率が得られる。



1 : 酸化触媒層
2 : 脱硝触媒層
3 : 多孔触媒層

(2)

特開平 7- 16462

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 排ガス中の窒素酸化物を還元剤としてのアンモニアを用いて接触還元するとともに、未反応のアンモニアを分解する排ガス浄化触媒において、チタニア、コーディエライト、ゼオライト、アルミナまたはシリカから選ばれた一種以上の多孔触媒担体表面に、酸化触媒層として白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)から選ばれた一種以上の貴金属からなる触媒層を形成させ、かつ、その層上に脱硝触媒層としてチタン(Ti)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、バナジウム(V)から選ばれた一種以上の酸化物からなる触媒層を設けたことを特徴とする排ガス浄化触媒。

【請求項2】 請求項1において、ゼオライトとして水素置換型モルデナイトを用いたことを特徴とする排ガス浄化触媒。

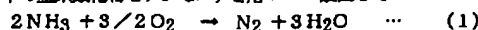
【請求項3】 排ガス中の窒素酸化物を還元剤としてのアンモニアを用いて接触還元するとともに、未反応のアンモニアを分解する排ガス浄化触媒において、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)から選ばれた一種以上の貴金属触媒成分を含有する多孔担体表面を、チタン(Ti)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、バナジウム(V)から選ばれた一種以上の酸化物からなる脱硝触媒層で被覆したことを特徴とする排ガス浄化触媒。

【請求項4】 請求項3において、多孔担体が水素置換型モルデナイトであることを特徴とする排ガス浄化触媒。

【請求項5】 排ガス中の窒素酸化物をアンモニアを用いて接触還元するとともに、未反応のアンモニアを分解する排ガス浄化触媒の製造方法において、多孔触媒担体表面に、酸化触媒貴金属成分と脱硝触媒成分および粒状多孔担体よりなるスラリーを含浸した後焼成し、この焼成体表面に脱硝触媒成分を担持したのち焼成することを特徴とする排ガス浄化触媒の製造方法。

【請求項6】 排ガス中の窒素酸化物をアンモニアを用いて接触還元するとともに、未反応のアンモニアを分解する排ガス浄化触媒において、チタン(Ti)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、バナジウム(V)から選ばれた一種以上の酸化物からなる脱硝触媒内に、少なくともアルカリ土類金属元素、アルミニウムおよびシリコンの3元素を含有する無機繊維を含み、かつ、該繊維上に白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)から選ばれた一種以上の貴金属からなる酸化触媒層を形成させたことを特徴とする排ガス浄化触媒。

【請求項7】 排ガス中の窒素酸化物をアンモニアを用*



という反応でアンモニアを分解するという構造も考えられている(例えば、特開平1-180221号公報、特開平2-191527号公報)。該発明によれば、NH

2

※いて接触還元するとともに、未反応のアンモニアを分解する排ガス浄化触媒において、チタン(Ti)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、バナジウム(V)から選ばれた一種以上の酸化物からなる脱硝触媒層内に無機繊維を含み、かつ該繊維上にチタン、シリカまたはアルミニウムから選ばれた一種以上の酸化物またはゼオライトのコーティング層が形成され、かつ該コーティング層上に白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)から選ばれた一種以上の貴金属からなる酸化触媒を担持したことを特徴とする排ガス浄化触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、排ガス浄化触媒およびその製造方法に係り、特に酸性ガス(NOx)を含有する排ガスの浄化触媒およびその製造方法であって、脱硝装置で使用されたアンモニアのうち装置後流に排出されるリークアンモニア濃度を上昇させることなく、高い反応率を得るための排ガス浄化触媒およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 燃焼排ガスの脱硝に従来用いられてきたのは、図3に示すような脱硝装置であった。図3において、燃焼装置4からの燃焼排ガスは煙道10を経て、脱硝装置5に流入して、処理され、処理後の排ガスは空気予熱器6で熱回収され、集塵機7で脱塵されたのち、煙突8より排出される。この装置は、煙道中の400℃前後の適当な温度域でアンモニアをアンモニア導入部9から注入することにより、注入したアンモニア(NH3)を還元剤として窒素酸化物(ほとんどNOであるが、NO2、N2O他の成分も存在するためNOxという)を窒素(N2)と水蒸気(H2O)に分解している。この際、該反応における反応速度および反応率を向上させるために脱硝触媒を利用している。そのため、NOxの分解率を向上させるには、NH3注入時のNH3/NOxモル比(以下、NH3/NOxモル比という)を向上させればよいのであるが、NH3/NOxモル比を0.8より大きくした場合、未反応アンモニアが、排ガスに混入してくる。このような状態で、排ガスを大気中に放出した場合、アンモニアによる二次公害、アンモニアと硫酸との反応により生成する酸性硫酸によるプラントの腐食といった問題を生じるので、通常、NH3/NOxモル比を1より低い状態で運転している。

【0003】 上記の問題点を解決するために、脱硝装置内の上流(入口)側に脱硝反応用の触媒を設置し、下流(出口)側に白金、パラジウム等を担持した酸化触媒を設置して

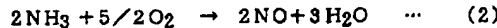
3/NOxモル比を1よりかなり低い状態で運転した場合に発生する低濃度のリークアンモニアに対しては充分効果があるであろうが、高脱硝率を得るために、NH3

(3)

特開平 7- 16462

3

／NO_xモル比を1以上で運転した場合には効果的ではない、というのは、排ガス中に残留するアンモニア（リ*



で示される反応も必ず起こるため、NO_xの発生により脱硝装置全体としては期待されたほどの脱硝率を得られないからである。そのため、上記の方法は、リークアンモニア濃度が余り高くない領域つまりNH₃／NO_xモル比が1よりかなり低い場合においてのみ有効で、NH₃／NO_xモル比を高くした場合（例えば1以上の場合）、脱硝率の改善を阻害し効果がほとんどなかった。

【0004】そこで、脱硝触媒と酸化触媒とを別々に造り、これらを脱硝装置内に積層・充填することにより、脱硝反応後のリークアンモニアを効率よく分解する方法も考えられている（例えば、特開昭62-85721号公報、特開昭62-204831号公報）。この方法は、積層段数を増すことによって、NH₃とNO_xをいずれも低減させ得る方法として優れている。しかし、排ガス組成に対応した脱硝触媒と酸化触媒の割合変更による使用条件の変化への対応や、長時間使用後の劣化触媒を交換する際の作業性が積層段数に比例して困難になるため、あらかじめ設定された条件でしか対応できないものであった。また、酸化性能が高く劣化しにくいPt、Pd、Rhのいずれか1種以上からなる貴金属（以下貴金属という）触媒を酸化に使用した場合、酸化速度が非常に早いので、NH₃のNO_xへの酸化が過剰に発生しやすい。そのため、きわめて厳密な反応条件に制御しないと、NH₃によるNO_x還元反応よりもNH₃の酸化が促進され、排ガス中のNO_x濃度がむしろ増加することさえ起こり得るという問題点もあった。

【0005】また、脱硝触媒上に貴金属触媒を担持する触媒構造も考えられており（特開昭54-82392号公報、および特開昭63-294946号公報）、耐SO_x性やNO₂の分解に効果があるといわれている。しかし、本発明が対象としている高NH₃／NO_xモル比下では、つぎのような現象が発生することがわかった。

(1) 脱硝触媒の近傍に酸化触媒が存在し、その酸化触媒によってNO_x還元用のNH₃が脱硝触媒に供給される前に分解されるため、脱硝反応が阻害される。

(2) 酸化触媒はNH₃を酸化・分解する際にNO_xを必ず発生する。

【0006】以上の問題点のために、脱硝触媒表面で脱硝反応が起こる際のNH₃／NO_xモル比は、脱硝触媒装置入口の燃焼ガスでの値よりもかなり低下し、それに比例して脱硝率も脱硝触媒のみの場合よりも低下してしまうという問題点を有する。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従来技術は燃焼排ガス中のNO_xをできるだけ高い割合で除去できるような高NH₃／NO_xモル比の状態でも運転した場合、脱硝装置からのリークアンモニアによる二次公害が発生したり、

4

*リークアンモニアという）の発生は低減できるが、酸化触媒がNH₃を分解する際に、



リークアンモニアと排ガス中のSO_xとによる酸性硫酸に基づく腐食の発生や、還元剤としてのアンモニアの酸化により発生するNO_xのため脱硝率の向上が阻害されるという問題があった。

【0008】本発明の目的は上記従来技術の問題点を解決し、リークアンモニアが少なく、かつ高い脱硝率を得ることができる排ガス浄化触媒およびその製造方法を得ることにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため本願の第1の発明は、排ガス中の窒素酸化物を還元剤としてのアンモニアを用いて接触還元するとともに、未反応のアンモニアを分解する排ガス浄化触媒において、チタニア、コーディエライト、ゼオライト、アルミナまたはシリカから選ばれた一種以上の多孔触媒担体表面に、酸化触媒層として白金（Pt）、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）から選ばれた一種以上の貴金属からなる触媒層を形成させ、かつ、その層上に脱硝触媒層としてチタン（Ti）、モリブデン（Mo）、タングステン（W）、バナジウム（V）から選ばれた一種以上の酸化物からなる触媒層を設けたことを特徴とする排ガス浄化触媒に関する。

【0010】第2の発明は、上記第1の発明において、ゼオライトとして水素置換型モルデナイトを用いたことを特徴とする排ガス浄化触媒に関する。第3の発明は、排ガス中の窒素酸化物を還元剤としてのアンモニアを用いて接触還元するとともに、未反応のアンモニアを分解する排ガス浄化触媒において、白金（Pt）、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）から選ばれた一種以上の貴金属触媒成分を含有する多孔担体表面を、チタン（Ti）、モリブデン（Mo）、タングステン（W）、バナジウム（V）から選ばれた一種以上の酸化物からなる脱硝触媒層で被覆したことを特徴とする排ガス浄化触媒に関する。

【0011】第4の発明は、上記第3の発明において、多孔担体が水素置換型モルデナイトであることを特徴とする排ガス浄化触媒に関する。第5の発明は、排ガス中の窒素酸化物をアンモニアを用いて接触還元するとともに、未反応のアンモニアを分解する排ガス浄化触媒の製造方法において、多孔触媒担体表面に、酸化触媒貴金属成分と脱硝触媒成分および粒状多孔担体よりなるスラリーを含浸した後焼成し、この焼成体表面に脱硝触媒成分を担持したのち焼成することを特徴とする排ガス浄化触媒の製造方法に関する。

【0012】第6の発明は、排ガス中の窒素酸化物をアンモニアを用いて接触還元するとともに、未反応のアンモニアを分解する排ガス浄化触媒において、チタン（T

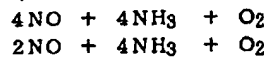
(4)

特開平 7- 16462

5

i)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、バナジウム(V)から選ばれた一種以上の酸化物からなる脱硝触媒内に、少なくともアルカリ土類金属元素、アルミニウムおよびシリコンの3元素を含有する無機繊維を含み、かつ、該繊維上に白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)から選ばれた一種以上の貴金属からなる酸化触媒層を形成させたことを特徴とする排ガス浄化触媒に関する。

【0013】第7の発明は、排ガス中の窒素酸化物をアンモニアを用いて接触還元するとともに、未反応のアンモニアを分解する排ガス浄化触媒において、チタン(Ti)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、バナ*



といった反応によりNOx、特にその主成分であるNOを無害化している。逆に考えれば、脱硝触媒は、NOxを酸化剤にしてNH₃を無害化するNH₃除去触媒としても利用できる。

【0015】一方、貴金属を触媒成分に用いた場合、NH₃酸化速度が大きすぎると欠点を生じるため、NH₃を含んだ排ガスとの接触を制限することが重要になる。また、脱硝率を向上させるためには、NH₃酸化に伴い必ず発生するNOxガスをできるだけ高い濃度で還元・分解する必要がある。そこで、本願の特許請求の範囲の請求項1～請求項5の発明においては、以下に示す過程でNOxとNH₃のいずれをも高い割合で除去することができる。

(1) 脱硝触媒層を表面(ガス側)にして酸化触媒層と脱硝触媒層を積層する。

(2) 特に、排ガスと直接接する触媒の最外層は脱硝触媒層にし、酸化触媒は脱硝触媒層を拡散して到達したガス(触媒内部拡散ガスという)のみを酸化する。つまり、反応速度の相対的に遅い脱硝触媒を表面においてNOxを分解し、NOxはほとんど含まれていないがNH₃を含む触媒内部拡散ガスを酸化触媒により酸化する。

(3) NH₃を酸化する際に発生したNOxは、触媒内部から排ガス中へ放出されて希薄な濃度になる場合に、必ず脱硝触媒層を通過するため、NH₃が過剰となっている脱硝触媒層で還元・分解する。

(4) NH₃濃度が低下すると、酸化触媒層へ拡散してくるNH₃量も比例して減少し、そのため酸化触媒層から脱硝触媒層へのNOxの供給量も減少するため、触媒の自己制御により、広い使用条件で安定的に利用可能となる。

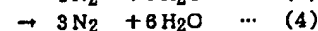
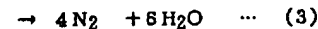
【0016】なお、アンモニア分解時に発生するNOxを効果的に分解するには、酸化触媒層の全面あるいはほとんどを脱硝触媒が覆っていることが不可欠である。というのは、酸化触媒は脱硝触媒に比べて反応速度が非常に大きく、表面に酸化触媒が露出した場合、アンモニア

6

*ジウム(V)から選ばれた一種以上の酸化物からなる脱硝触媒層内に無機繊維を含み、かつ該繊維上にチタン、シリカまたはアルミニウムから選ばれた一種以上の酸化物またはゼオライトのコーティング層が形成され、かつ該コーティング層上に白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)から選ばれた一種以上の貴金属からなる酸化触媒を担持したことを特徴とする排ガス浄化触媒に関する。

【0014】

10 【作用】本発明で使用する脱硝触媒は、NH₃を還元剤とし、主に



分解時のNOx生成により、脱硝率を低下させるからである。また、この際、酸化触媒層と脱硝触媒層をそれぞれ複数もつ多層構造にしても同様の効果が得られるが、製作工程の複雑化とそれに伴う製造コストの上昇に比べて脱硝性能およびNH₃分解性能の向上はほとんどみられないので有効とはいえない。

20 【0017】また、本願の特許請求の範囲の請求項6～請求項7の発明においては、図8に示すように、まず、以下に示す過程でNOxとNH₃のいずれをも高い割合で除去可能となる。

(1) 酸化触媒を担持した繊維を脱硝触媒層に混合し、脱硝触媒と酸化触媒とをある程度距離をすることにより、脱硝触媒へのNH₃の供給を十分に確保する。

(2) 高比表面積の担体上に担持することで、酸化触媒自体は高活性となる。また、反応速度の相対的に遅い脱硝触媒の接触面積を酸化触媒に比べて極めて大きくすることで、脱硝性能を確保する一方、過剰なNH₃を含むガスは、酸化触媒により酸化する。

(3) NH₃を酸化する際に発生したNOxは、酸化触媒近傍に必ず存在し、かつ、NH₃が過剰となっている脱硝触媒層で還元・分解する。

(4) NH₃濃度が低下すると、酸化触媒へ拡散してくるNH₃量も比例して減少し、そのため酸化触媒層から脱硝触媒層へのNOxの供給量も減少するため、触媒の自己制御により、広い使用条件で安定的に利用可能となる。

40 【0018】なお、アンモニア分解時に発生するNOxを効果的に分解するには、脱硝触媒のみが存在する部分のガス接触面積が酸化触媒のガス接触面積よりきわめて大きくかつ分散していることが不可欠である。というのは、酸化触媒は脱硝触媒に比べて反応速度が非常に大きいため、例えば、酸化触媒が脱硝触媒表面全体へ単分子層状態で均質に分散された場合のような酸化触媒の高分散状態では、触媒全面で、NOxが大量に発生し、脱硝率が低下するからである。

50 【0019】酸化触媒を、脱硝反応をできるだけ阻害

(6)

特開平 7- 16462

9

10

に含浸し、500℃で2時間焼成した（この状態を、Pt担持酸化触媒という）。さらに、実施例1と同一の酸化物脱硝触媒スラリーに該Pt担持酸化触媒をディッピングした後、500℃で2時間焼成した。なお、アルミナの代わりにシリカまたはチタニアを用いても同様の酸化触媒が得られた。

【0029】実施例5

脱硝触媒層には酸化物触媒（組成：Ti/Mo/V=83/5/2（原子比）、比表面積120m²/g）を用い、貴金属触媒成分としてRhを用いた。塩化ロジウム水溶液を用いて実施例1と同一のハニカム型コーディエライト担体表面に含浸し、500℃で2時間焼成した（この状態を、Rh担持酸化触媒という）さらに、酸化物脱硝触媒スラリー（結合剤：PVA2%、固体濃度50wt%）に該Rh担持酸化触媒をディッピングした後、500℃で2時間焼成した。

【0030】実施例6

塩化白金1wt%、PVA2wt%および水分30wt%を水素置換型モルデナイト（比表面積120m²/g）粉末に加え混練したペーストを用いて、押し出し成形によりハニカム化した後、500℃で2時間焼成し、高比表面積酸化触媒を製造する。この触媒を実施例1で用いた酸化物脱硝触媒スラリーにディッピングした後、500℃で2時間焼成した。

【0031】実施例7

触媒担体として、水素置換型モルデナイト（比表面積120m²/g）製ハニカムを用い、後は実施例1と全く同じ条件で白金を含浸・焼成後、脱硝触媒スラリーにディッピングし、焼成した。

実施例8

表面の脱硝触媒層が強固に酸化触媒担持担体に付着するように、実施例1と同様のコーディエライト担体を、塩化白金を1wt%、酸化物脱硝触媒とコーディエライトが等量含まれたスラリー（結合剤：ポリビニルアルコール（PVA）2%、水分濃度50wt%）にディッピング後、500℃で2時間焼成し、その後、実施例1と同一条件で脱硝触媒スラリーにディッピング後焼成した。*

*【0032】比較例1

実施例1で用いたものと同一のハニカム型高比表面積コーディエライト担体を実施例1の酸化物脱硝触媒スラリー液にディッピング後、500℃で焼成した。

比較例2

塩化白金1wt%、PVA2wt%および水分30wt%を酸化物触媒（組成：Ti/Mo/V=83/5/2（原子比）、比表面積120m²/g）に添加して混練後、得られたペーストを押し出し成形によりハニカム化し、500℃で2時間焼成することにより触媒化した。

【0033】図2に実施例1、2、3、4、5、6、7、8および比較例1、2で作製した脱硝触媒による脱硝実験結果を示す。燃料に石炭を用いた燃焼装置の排ガスで実験を行なった。燃焼排ガスの組成はSO₂：500ppm、NOx濃度：200ppm、O₂濃度：3.0%で残りは窒素ガスであった。脱硝実験は温度350℃、ガス流速17m/hの条件下で行ない、触媒入口のNH₃流量を制御することにより、触媒入口ガス中のNH₃/NOxモル比を0.8〜1.5まで変化させて、それぞれの定常状態における脱硝率およびリークアンモニア濃度を求めた。

【0034】その結果、比較例2以外はいずれの場合も、脱硝率はほぼ同じ値を示した。一方、NH₃/NOxモル比が0.8以上1.4以下の場合、実施例1、2、3、4、5、6、7、8および比較例2で作製した触媒はNH₃濃度にほとんど変化は見られないが、比較例1で作製した触媒は急激にリークアンモニア濃度が高くなっている。これは、本発明の実施例として作製した触媒はすべて脱硝性能とアンモニア分解性能のいずれも充分であるが、比較例1はアンモニア分解性能に、比較例2は脱硝性能において、実施例よりもかなり劣っているからである。

【0035】なお、実施例1と実施例8の触媒について1,000時間試験後の触媒重量変化および触媒性能を比較した。実験結果を表1に示す。

【0036】

【表1】

触媒種類	相対触媒性能 (%)	相対重量 (%)
実施例1	脱硝率 : 100	98
	リークアンモニア濃度 : 100	
実施例8	脱硝率 : 100	98
	リークアンモニア濃度 : 100	

いずれも初測値を100とした相対値である。

【0037】触媒性能は両方とも変化はないが、触媒重量変化は実施例8の方が少ない。このことから、製造コストは上昇するものの、脱硝触媒成分、酸化触媒成分お

よび担体成分の割合を徐々に変化させる中間層を設けることにより、触媒の耐久性が向上することがわかる。以上の結果から、本発明によれば広いNH₃/NOxモル

(8)

特開平 7- 16462

13

14

実施例 10 で用いた無機繊維、脱硝触媒ペーストおよび塩化白金を混合後、押し出し成形によりハニカム化し、500℃で2時間焼成することにより触媒化した。塩化白金の添加量は Pt で 1,000 ppm になるよう添加した。

【0046】比較例 5

実施例 13 で用いたものと同一の原料（酸化物脱硝触媒ペーストと E ガラス繊維と塩化白金水溶液）を混合したペーストをハニカム型に押し出した。なお、Pt が 1 ppm になるように塩化白金をペースト混合時に添加した。焼成条件は実施例 1 と同じである。

比較例 6

実施例 10 で用いた無機繊維、脱硝触媒ペーストおよび塩化白金を混合後、押し出し成形によりハニカム化し、500℃で2時間焼成することにより触媒化した。塩化白金の添加量は Pt で 1 ppm になるよう添加した。

比較例 7

実施例 9 で用いたものと同一の脱硝触媒ペーストをハニカム型に押し出した。他には何も添加していない。焼成条件は実施例 1 と同じである。

【0047】図 5 に実施例 9 から 19、図 6 に比較例 3、4、5、6 および 7 で作製した脱硝触媒による脱硝実験結果をそれぞれ示す。燃料に石炭を用いた燃焼装置の排ガスで実験を行なった。燃焼排ガスの組成は S

*O₂: 500 ppm, NO_x濃度: 200 ppm, O₂濃度: 3.0% で残りは窒素ガスであった。脱硝実験は温度 350℃、ガス流速 17 m/h の条件の下で行ない、触媒入口の NH₃ 流量を制御することにより、触媒入口ガス中の NH₃ / NO_x モル比を 0.8 ~ 1.5 まで変化させて、それぞれの定常状態における脱硝率およびリークアンモニア濃度を求めた。

【0048】その結果、比較例 3、4 以外はいずれの場合も、脱硝率はほぼ同じ値を示す。一方、NH₃ / NO_x モル比が 0.8 以上 1.4 以下の場合、比較例 5、6 および 7 以外に NH₃ 濃度はほとんど変わらない。このことは、本発明の実施例として作製した触媒はすべて脱硝性能とアンモニア分解性能のいずれも充分であるが、比較例 3 および 4 は脱硝性能において、比較例 5 および 6 は NH₃ 分解性能において本発明の実施例よりかなり劣っており比較例 7 と同等であることがわかる。

【0049】なお、実施例 9、10、16 および 19 の触媒について 1,000 時間試験後の触媒性能を NH₃ / NO_x 比が 1.5 の条件で比較してみた。実験結果を表 2 に示す。

【0050】

【表 2】

サンプル	脱硝率 (%)	リーク NH ₃ 濃度 (ppm)
実施例 9	96	8
実施例 10	96	6.5
実施例 16	96	5.5
実施例 19	96	5

脱硝触媒性能はいずれも変化はないが、リーク NH₃ 濃度は実施例 9、10、16、19 の順に低くなっている。このことから、製造コストは上昇するものの、表面に高比表面積酸化物を塗布したり、無機繊維の酸洗処理を行なうことによって、触媒の耐久性が向上することがわかる。

【0051】また、実施例 9、10、16、19 および比較例 7 の圧縮強度を測定した。結果を図 7 に示す。繊維の有無で圧縮強度がかなり違うことがわかる。以上の結果から、本発明によれば広い NH₃ / NO_x モル比範囲で、リークアンモニアが非常に少なく、脱硝率の高い排ガス浄化触媒を得ることが可能となる。

【0052】

【発明の効果】本発明によれば、従来、不可能であった高 NH₃ / NO_x モル比運転が可能になる。そのため、

従来の脱硝触媒と同等の脱硝率で充分な場合、高 NH₃ / NO_x モル比運転を行なうことにより、触媒装置容積をより小型化することが可能になる。

【0053】また、広い NH₃ / NO_x モル比範囲で高い脱硝率を安定的に得られるため、負荷変動の大きい燃焼装置であっても脱硝率の制御が容易である。また、本発明によれば、E ガラス等の安価な汎用ガラス繊維を酸化触媒の担体として用いることにより、広い NH₃ / NO_x モル比範囲で、リークアンモニアの非常に少ない脱硝率の高い触媒を得ることが可能となる。

【0054】また、無機繊維を添加することにより、圧縮強度が向上するため、耐久性向上に効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の脱硝触媒の構造概念図。

【図 2】本発明の実施例 1 ~ 8 の触媒と従来触媒の性

(9)

特開平 7- 16462

15

16

能比較図

【図3】排ガス脱硝装置の概略図

【図4】本願発明の実施例9～19の脱硝触媒の構造概念図

【図5】本願発明の実施例9～19の脱硝触媒の性能を示す図

【図6】比較例3～7の触媒の性能を示す図

【図7】本願発明の実施例触媒と比較例の圧降強度比較

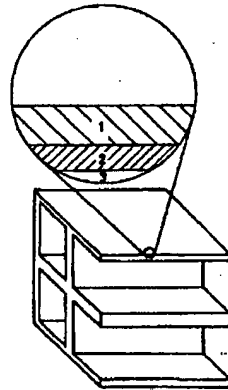
図

【図8】本願発明の実施例触媒の動作メカニズムを示す図

【符号の説明】

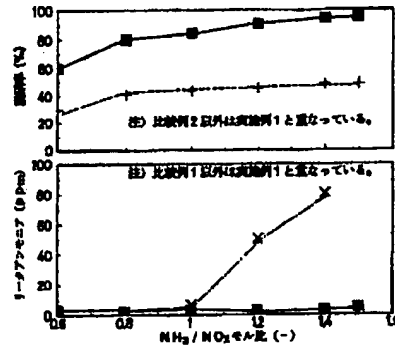
1…脱硝触媒層、2…酸化触媒層、3…触媒担体層、4…燃焼装置、5…脱硝装置、6…空気予熱器、7…集塵機、8…排ガス煙突、9…NH₃導入部、10…煙道

【図1】



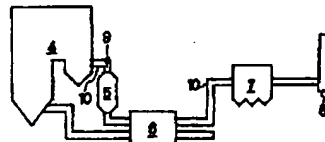
1 : 脱硝触媒層
2 : 酸化触媒層
3 : 触媒担体層

【図2】



■ 実施例1
◆ 実施例2
□ 実施例5
◇ 実施例4
● 実施例6
■ 実施例7
◆ 実施例8
× 比較例1
+ 比較例2

【図3】

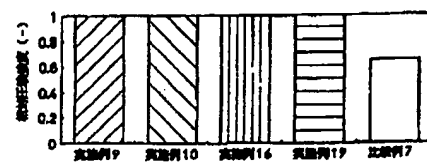


4 : 脱硝触媒層
5 : 酸化触媒層
6 : 触媒担体層
7 : 燃焼装置
8 : 脱硝装置
9 : 空気予熱器
10 : 集塵機

【図4】



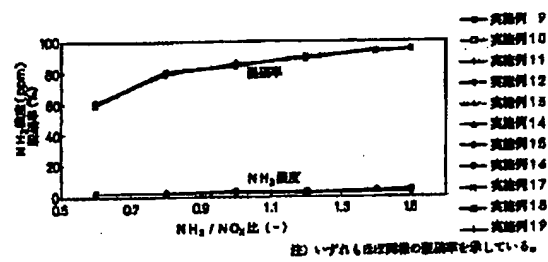
【図7】



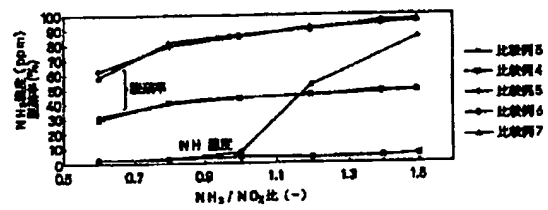
(10)

特開平 7- 16462

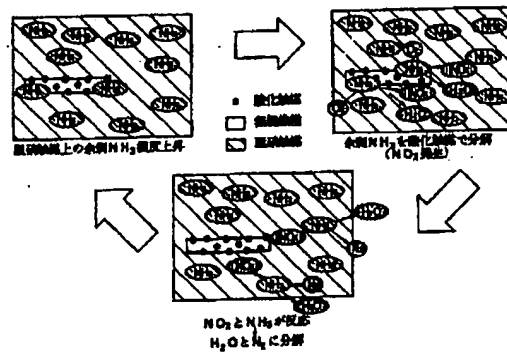
【図5】



【図6】



【図8】



Searching PAJ

1/2 ページ

⑦

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-016462
 (43)Date of publication of application : 20.01.1995

(51)Int.Cl. B01J 23/652
 B01D 53/56
 B01D 53/86
 B01D 53/94
 B01J 23/64
 B01J 35/04
 B01J 35/04
 B01J 37/02

(21)Application number : 05-152390
 (22)Date of filing : 23.06.1993

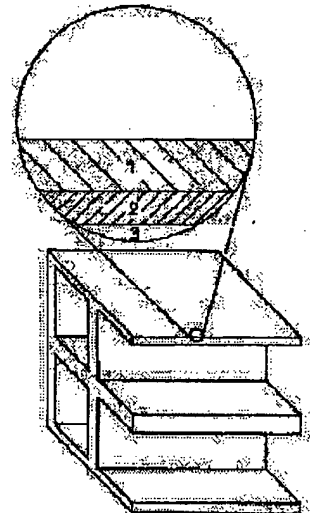
(71)Applicant : BABCOCK HITACHI KK
 (72)Inventor : YOKOYAMA KOICHI
 FUKUDA YUJI
 KATO YASUYOSHI
 MUKAI TOSHIFUMI
 SADAKATA TOMOHIKO
 YASHIRO KATSUHIRO
 HAMADA IKUHISA

(54) EXHAUST GAS PURIFICATION CATALYST AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an exhaust gas purification catalyst ensuring a high rate of denitration and capable of reducing the concn. of discharged unreacted ammonia.

CONSTITUTION: An oxidation catalyst layer of one or more kinds of noble metals selected from among Pt, Pd and Rh is formed on each of the surfaces of one or more kinds of porous catalyst carriers selected among cordierite, zeolite, alumina and silica or each of the surfaces of inorg. fibers and a denitration catalyst layer of one or more kinds of oxides selected from among oxides of Ti, Mo, W and V is formed on the oxidation catalyst layer to obtain the objective exhaust gas purification catalyst used for catalytic reduction of NO_x in exhaust gas with ammonia and decomposition of unreacted ammonia. When this catalyst is used, little ammonia leaks in a wide range of the molar ratio of NH₃ to NO_x and a high rate of denitration is ensured.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.04.2000
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

Searching PAJ

2/2 ページ

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3436567

[Date of registration] 06.06.2003

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office